



[B] (11) KUULUTUSJULKAIKU  
UTLÄGGNINGSSKRIFT 66034

(45)

(51) Kv.lk. 3/Br.Cl<sup>3</sup> D 21 C 11/04

(88) Kv. hukomis — Int. meddelan	
(21) Patentihakemus — Patentansökan	812053
(22) Hakemispäivä — Anmälningdag	30.06.81
(23) Alkupäivä — Giltighezadag	30.06.81
(41) TeBot julkaisu — Blivit offentlig	31.12.82
(44) Nämäkäytävän ja lounajulkaisun pvm. — Ansluton utslag och utskriften publicerad	30.04.84
(32)(33)(31) Pyydetyt etuoikeus — Begärda prioriter	

SUOMI-FINLAND  
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(71)(72) Allan Johansson, Rue des Latter, 1217 Mayrin, Sveitsi-Schweiz(CH)  
Teemu Tanner, Kohmankaari 1 K 43, 33310 Tampere 31, Suomi-Finland(FI)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä selluloosan valmistamiseksi ja kemikaalien talteen-  
ottamiseksi - Förfarande för framställning av cellulosa och  
för återvinning av kemikalier

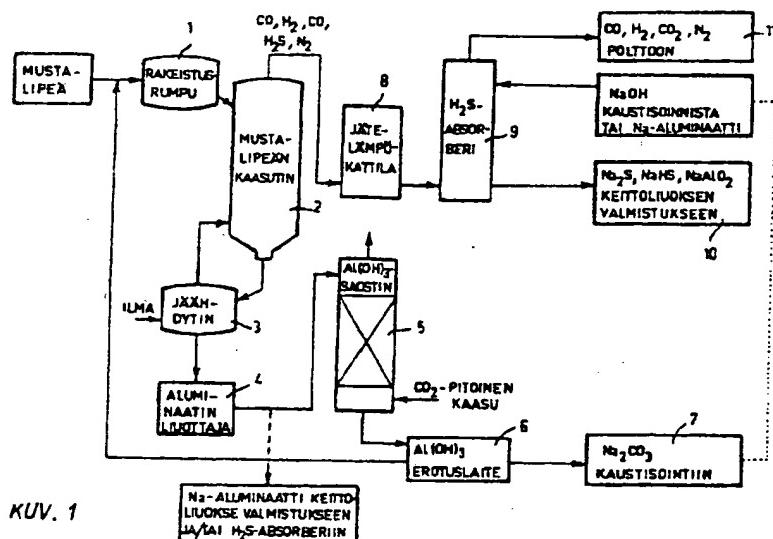
(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää sulfaattijätelipeän kemi-  
kaalien ja lämmön talteenottamiseksi, jolloin haihdu-  
tettu mustaliped rakeistetaan kierrätetyn Al(OH)<sub>3</sub>:n  
ja NaAlO<sub>2</sub>:n tai TiO<sub>2</sub>.n.H<sub>2</sub>O:n ja Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>:n avulla,  
jonka jälkeen rakeet syöttetään jätelipeän kaasuttimeen,  
jossa lämpötila on 700-1250°C. Rakeet, jotka eivät  
sisällä hiiltä, orgaanista ainesta tai rikkiä, poiste-  
taan kaasuttimesta, jäähdystetään ilmallia ja murskataan,  
jonka jälkeen osa muodostuneesta natriumaluminaatista  
 tai natriumtitanaatista haluttaessa kierrätetään  
rakeistukseen ja loput liuotetaan veteen. Tällöin muo-  
dostuu joko NaOH:a ja TiO<sub>2</sub>.n.H<sub>2</sub>O:a, joka saostuu ja  
palautetaan kiertoon, tai, käytettäessä Al(OH)<sub>3</sub>-kiertoa,  
alkalinen aluminaattiliuos, jota suoraan voidaan käyt-  
tää H<sub>2</sub>S:n absorptioliuoksesta ja keittoliuoksesta sulfaatti-  
keitossa Al(OH)<sub>3</sub>, voidaan myös saostaa liuoksesta ja  
kierrättää takaisin rakeistukseen, jolloin jäljelle  
jäävä, pääasiallisesti Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:a sisältävä emäliuos  
johdetaan kaustisointiin. Jätelipeän kaasutuksesta saa-  
tu kaasuseos jäähdystetään, jonka jälkeen H<sub>2</sub>S absorboidaan  
kaasusta NaOH-liuokseen tai suoraan alkaliiseen alumini-  
naattiliuokseen. Saatu liuos johdetaan keittoliuoksen  
valmistukseen ja polttokaasu poltetaan.

66034

## (57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för återvinning av kemikalier och värme i sulfatavlut, varvid indunstad svartlut granuleras medelst cirkulerad  $\text{Al(OH)}_3$  och  $\text{NaAlO}_2$  eller  $\text{TiO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$  och  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ , varefter partiklarna tillförs en gasningsanordning för avlut, där temperaturen är  $700-1250^\circ\text{C}$ . Partiklarna, som ej innehåller kol, organiskt material eller svavel, avlägsnas från gasningsanordningen, avkyles med luft och krossas varefter en del av det bildade natriumaluminatet eller natriumtitatanatet om så önskas cirkuleras till granuleringen och resten lösas i vatten. Härvid bildas antingen  $\text{NaOH}$  och  $\text{TiO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ , som faller ut och återföres för cirkulation, eller, vid användning av  $\text{Al(OH)}_3$ -cirkulation, en alkalisk aluminatlösning, som direkt kan användas som absorptionslösning för  $\text{H}_2\text{S}$  eller som kokvätska i sulfatkoket.  $\text{Al(OH)}_3$  kan även utfällas ur lösningen och återcirkuleras till granuleringen, varvid den resterande moderlösningen innehållande huvudsakligen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  leds till kausticeringen. Gasblandningen, som erhållits vid gasningen av avluten, avkyles, varefter  $\text{H}_2\text{S}$  absorberas från gasen i en  $\text{NaOH}$ -lösning eller direkt i den alkaliska aluminatlösningen. Den erhållna lösningen leds till kokvätskeframställningen och förbränningsgaserna brännes.



Menetelmä selluloosan valmistamiseksi ja kemikaalien talteenottamiseksi.

Keksintö koskee alkalista selluloosakeittoa, jossa keittokemikaaleina käytetään natriumaluminaattia ja natrium-sulfidia. Tarkemmin sanottuna eksintö koskee menetelmää selluloosan valmistamiseksi ja kemikaalien talteenottamiseksi, jolloin lehti- tai havupuu-haketta keitetään natrium-sulfidipitoisella natriumaluminaatin vesiliuksella tavanomaisessa sulfaattiselluloosakeittimessä standardiolosuh-teissa. Menetelmälle on tunnusomaista, että keitosta erottettu jäteelite syötetään haidutuksen jälkeen kaasutti-meen, jossa lämpötila on  $700-1250^{\circ}\text{C}$ , kuuma epäorgaaninen aines poistetaan kaasuttimesta, jäähdytetään kaasutukseen tarvittavalla ilmalla, murskataan ja liuotetaan veteen ja saatua alkalista aluminaattiliuosta käytetään kaasuttimessa tuotetun kaasun sisältämän  $\text{H}_2\text{S}$ :n absorptioliuksena, jolloin saadaan 1-4 paino-%  $\text{Na}_2\text{S}$ :a ja  $\text{NaHS}$ :a sekä 5-20 paino-%  $\text{NaAlO}_2$ :a sisältävä liuos, joka soveltuu sellaisenaan ilman erillistä kaustisointia selluloosan keittoon, ja saatu rikkivedystä vapaa kaasu poltetaan sopivassa kattilassa.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä keittokemikaalit ovat palautettavissa keittoon regeneroidussa muodossa ilman erillistä kaustisointivaihetta. Aluminaatin käyttö auto-kaustisoinnin apukemikaalina on sinäsä tunnettua sulfiitti-prosessissa, ns. Sonoco-menetelmässä (Cook, W.R. Tappi 57 (1974), 9, s. 94-96), sekä FI-patentijulkaisun 62 562 mukaisessa kaksivaihepolttossa. Aluminaattia on myös ehdo-tettu lisättäväksi rikkivapaaseen alkalikeittoon (ns. sooda-keitto) (ks. US-patentijulkaisu 2 601 110), jolloin kuitenkin noin puolet alkalista on lisättävä natriumhydroksidin muodossa, mikä tekee autokaustisoinnin mahdottomaksi.

Julkaisussa Paperi ja puu No 2, 1979, s. 98-103 todetaan, että natriumaluminaatti ei ole riittävän vahva emäs, jotta se voisi korvata natriumhydroksidin keitossa.

Julkaisussa Paperi ja puu No 3, 1978, s. 129-132 todetaan, että natriumaluminaatti-autokaustisointia voidaan käyttää vain rikittömässä keitossa.

- Seuraavassa viitataan liitteenä olevaan kuvioon 1,
- 5 jossa on esitetty  $\text{Al(OH)}_3$ :n kierro ja jätelipeän kaasutus keksinnön mukaisessa menetelmässä.

Keitosta 1 saatu haihdutettu mustalipeä 2 rakeisteetaan kierrätetyn  $\text{Al(OH)}_3$ :n ja  $\text{NaAlO}_2$ :n kanssa 10-20 mm:n rakeiksi rakeistusrummuissa 3, sinänsä tunnetulla tavalla, 10 minkä jälkeen rakeet syötetään jätelipeän kaasuttimeen 4, jossa lämpötila on  $700-1250^\circ\text{C}$ . Muodostuvan natriumaluminaatin korkean sulamispisteen vuoksi toimitaan koko ajan kiinteässä faasissa. Jätelipeän kaasutus on tunnettua tekniikkaa mm. SCA-Billerud-prosessista (STFI Meddelanden, 15 serie D7, 1976, s.- 132-138). Kuumat rakeet, jotka eivät enää sisällä orgaanista ainesta eikä rikkiä, poistetaan kaasuttimen pohjalta ja jäähdytetään esim. leijupetijäähdyttimellä 5. Jäähdytys suoritetaan ilmallia, joka tarvitaan kaasutukseen. Tämän jälkeen rakeet murskataan ja 20 haluttaessa osa muodostuneesta natriumaluminaatista kierrätetään rakeistukseen 1. Loput natriumaluminaatista liuottetaan veteen 6 ja haluttaessa veteen liukunematon aines voidaan erottaa ja palauttaa kiertoon.

Jätelipeän kaasutuksesta saatu kaasuseos jäähdytetään 25 jätelämpökattilassa 7 ja mahdollisesti lisäksi suihku-jäähdyttämällä.  $\text{H}_2\text{S}$  absorboidaan suoraan alkaliseen alumiinaattiliuokseen. Tämä on tunnettua tekniikkaa, joka voidaan suorittaa erittäin pienin  $\text{H}_2\text{S}$ -häviöin. Absorptiolaitteessa 8  $\text{H}_2\text{S}$  reagoi  $\text{NaOH}$ :n kanssa, jolloin saadaan liuos, joka sisältää 30  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$  ja  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ -vapaa kaasu poltetaan sopivassa kattilassa.

On yllättäen havaittu, että  $\text{H}_2\text{S}$ :n absorboinnista 35 saatu liuos soveltuu sellaisenaan ilman erillistä kaustisointia selluloosan keittoliuokseksi. Näin voidaan sulfaat-tiselluloosaprosessin kemikaalikiertoa yksinkertaistaa keitto-tehon siitä kärsimättä, jolloin vältetään perinteellisen kaustisoinnin ja soodakattilan aiheuttamat korkeat investointikustannukset sekä jälkimmäiseen liittyvät käyttövaikeudet ja riskit.

Keksinnön mukaisella menetelmällä on tunnettuihin menetelmiin se ero ja etu, että sulan muodostus jäteipeän kaasuttimessa vältetään. Natriumaluminaatin korkeasta sulamispisteestä johtuen toimitaan koko ajan kiinteässä 5 faassis. Tämän lisäksi voidaan ratkaisevasti vähentää sulfaattiprosessin investointikustannuksia aluminaatti-liuosta käytettäessä välttämällä täysin kaustisointi ja yksinkertaistamalla lämmön talteenotto mustalipeästä.

Seuraavat esimerkit valaisevat eksintöä:

10 ESIMERKKI 1 (vertailuesimerkki)

Tavallinen sulfaattiselluloosakeitto suoritettiin laboratorio-olosuhteissa seuraavasti:

Pyörivällä sekoittimella varustettuun 1 litran auto-  
15 klaaviin lisättiin  
100 g ilmankuivattua suomalaista mäntyhaketta  
(kosteus 10%)  
12,6 g NaOH  
6,3 g Na<sub>2</sub>S  
20 3,5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
350 g H<sub>2</sub>O

Autoklaavi suljettiin ja keitto suoritettiin nostamalla lämpötila termosoidulla öljylämmityksellä 20°C:sta 80°C:een 0,5 tunnissa ja 80°C:sta 170°C:een 2,0 tinnissa. Reaktori 25 pidettiin lopullisessa keittolämpötilassa 170°C 1,5 tuntia. Autoklaavi jäähdyttiin tunnissa 60°C:een.

Reaktoriseos siirrettiin autoklaavista 2 l dekantte-  
riin johon lisättiin 300 g kylmää vettä, minkä jälkeen kuidut erotettiin keittolipeästä suodattamalla. Erotettu selluloosa-  
30 jae pestiin kaksi kertaa 5 litralla vettä, jonka jälkeen kuidut suodatettiin eroon ja kuivattiin 12 tuntia 105°C:ssa. Näin pesty ja kuivattu selluloosajae punnittiin ja todettiin sellusaannon mallikeitossa olleen 48,3 g. Saadun selluloosan ligniinipitoisuus määrättiin n.s. kappaluvun perusteella 35 (TAPPI standardi). Ligniinipitoisuus = 7,9%.

ESIMERKKI 2

Suoritettiin koekeitto laboratorio-olosuhteissa jossa alkalilisäys annosteltiin pelkästään natriumalumiinaattina. Sekä sulfiditeetti että kokonaismalkali keitto-  
5 liuoksessa oli sama kuin vertailukeitossa (esimerkki 1).

Pyörivällä sekoittimella varustettuun 1 litran lämmittäävään autoklaaviin lisättiin siis:

- |         |   |
|---------|---|
| 100 g   | ilmakuivattua suomalaista mäntyhaketta<br>(kosteus 10%) |
| 10 54 g | Na AlO <sub>2</sub>                                     |
| 12,6 g  | Na <sub>2</sub> S                                       |
| 3,5 g   | Na <sub>2</sub> <sup>CO</sup> <sub>3</sub>              |
| 750 g   | H <sub>2</sub> O  |
- Keitto suoritettiin käyttämällä samoja lämpötiloja  
15 kuin esimerkissä 1.
- Reaktion jälkeen reaktioseos siirrettiin 2 l dekantteriin kuten edellisessä esimerkissä, lisättiin 300 g kylmää vettä sekä erotettiin kuidut keittolipeästä suodattamalla. Eerotettu mustalipeä otettiin talteen myöhempia kokeita varten  
20 ja selluloosajae pestiin ja kuivattiin kuten esimerkissä 1. Pestyn ja kuivatun sellun saannoksi saatuiin 55,6 g, kappaluku oli 66,2 ja vastaava ligniinipitoisuus oli 9,9%.

ESIMERKKI 3

25 Suoritettiin esimerkin 2 mukainen koekeitto käyttäen 100 g ilmakuivattua koivuhaketta (kosteus 9%) mäntyhakkeen asemesta. Pesun ja kuivauksen jälkeen todettiin sellusaan-  
noksi 54,0 g, kappaluku oli 36,9 ja vastaava ligniinipitoi-  
suus oli 5,5%.

30 Keiton jälkeen erottettu mustalipeä otettiin talteen jatkokoikeita varten.

ESIMERKKI 4

Kahdessa edellisessä esimerkissä 2 ja 3 erottettu mustalipeänäyte väkevöitiin sekä käsiteltiin keittokemikaali-  
35 lien regeneroimiseksi seuraavalla tavalla,

Väkevöinnin jälkeen mustalipeän koostumus oli:

43,2 g orgaanista ainesta, jossa oli 9% sodiumia  
(3,9) g)

15 g  $\text{Al(OH)}_3$

5 3,2 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

0,56 g NaOH

0,2 g  $\text{Na}_2\text{S}$

80 g  $\text{H}_2\text{O}$

Yllä oleva mustalipeänäyte kuivattiin  $110^{\circ}\text{C}$ :ssa,

10 jolloin saatiin kuiva-ainetta 61,5 g. 50 g tästä kuiva-aineesta jauhettiin ja hehkutettiin kaasutusuunissa pelkistävissä olosuhteissa (CO kaasuvirtaus 30 ml/min) nostamalla lämpötila  $800^{\circ}\text{C}$ :een 2 tunnissa ja pitämällä tuote 1/2 tuntia  $800^{\circ}\text{C}$ :ssa ennen jäähdyttämistä.

15 Kaasutusreaktorista poistuva kaasu pestiin johtamalla se 2-n NaOH liuoksen läpi (100 ml) mahdollisesti vapautuneen  $\text{H}_2\text{S}$  kaasun keräämiseksi. Hehkutusjäte 29 g liuotettiin 500 ml tislattua vettä ja liukenedaton hiilipitoinen jäähnös erotettiin suodattamalla, kuivattiin ja punnittiin. Tämä liukene-  
20 maton jäähnös (20 g) hehkutettiin posliiniupokkaassa  $800^{\circ}\text{C}$ :ssa hiilen polttamiseksi; veteen liukenedaton hehkutusjäte (4,9 g) otettiin alumiinioksidiiksi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Hehkutusjätteen veteen liukeneva osuus analysoitiin.  
Todettiin että vesiliuos ei sisältänyt karbonaatteja ja että  
25 siihen liuennut  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  määrä oli 0,16 g vastaten n 6% näytteen alkuperäisestä sulfaattimäärästä.

Liuoksen  $\text{Na}_2\text{S}$  pitoisuus määrittiin titraamalla. Todettiin liuoksen sisältävän 1,2 g  $\text{Na}_2\text{S}$  mikä vastaa 2,2 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (alkuperäisestä määrästä 2,6 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Natriumhydroksidi-  
30 pesuliuksesta löytyi 0,2 g natriumsulfaattia vastaava rikkivety-  
määrä. Puuttuva rikki oli ilmeisesti poistunut rikkivety-  
nä kaasuvirran mukana.

Liuoksen kokonaisalkali titrattiin. Tästä vähennettiin natriumsulfidin osuus, jolloin todettiin että alkaliniteetti  
35 vastasi 0,087 mol NaOH. Tämän mukaan liuokseen oli liuennut 7,1 g Na Al O<sub>2</sub>, (ylimääräinen alumiinihydroksidi esiintyi kuten jo aikaisemmin todettiin liukenedottomassa jäähnök-  
sessä hehkutuksen jälkeen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :na).

Ylläolevan mukaan veteen liuenneen osan koostumus kaasutuksen jälkeen oli:

7,1 g	NaAlO <sub>2</sub>	54 g
0,16 g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	x 7,6 1,2
5 1,3 g	Na <sub>2</sub> S	10,4

mikä vastaa lähes täsmälleen esimerkeissä 2 ja 3 käytettyä keittokemikaalikoostumusta.

#### ESIMERKKI 5

- 10 Suoritettiin esimerkin 4 mukainen koe, jossa kaasureaktorista poistuva kaasu pestiin H<sub>2</sub>S:n talteenottamiseksi, johtamalla kaasu ensin aluminaattiliuoksen (200 ml) läpi, jonka koostumus oli
- |      |                     |
|------|---------------------|
| 14 g | Na AlO <sub>2</sub> |
|------|---------------------|
- 15 0,4 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- |       |                  |
|-------|------------------|
| 200 g | H <sub>2</sub> O |
|-------|------------------|
- ja tämän jälkeen 2N NaOH-liuoksen (100 ml) läpi. Liuokset analysoitiin kokeen jälkeen, jolloin todettiin, että natriumaluminaattiliuos sisälsi 0,3 g natriumsulfaattia
- 20 vastaavan natriumsulfidi(rikkivety)-määärän. Toisesta pesuliuoksesta (2N NaOH) ei löytynyt rikkiä.

66034

## Patenttivaatimus

Menetelmä selluloosan valmistamiseksi ja kemikaalien talteenottamiseksi, jolloin lehti- tai havupuuuhaketta keitetään natriumsulfidipitoisella natriumaluminaatin vesi- liuoksella tavanomaisessa sulfaattiselluloosakeittimessä standardiolosuhteissa, tunnettu siitä, että keitosta erotettu jäteeliteä syötetään haihdutuksen jälkeen kaasuttimeen, jossa lämpötila on 700-1250°C, kuuma epä- 10 orgaaninen aines poistetaan kaasuttimesta, jäähdytetään kaasutukseen tarvittavalla ilmallalla, murskataan ja liuotetaan veteen ja saatua alkalista aluminaattiliuosta käytetään kaa- suttimessa tuotetun kaasun sisältämän H<sub>2</sub>S:n absorptioliuok- sena, jolloin saadaan 1-4 paino-% Na<sub>2</sub>S:a ja NaHS:a sekä 15 5-20 paino-% NaAlO<sub>2</sub>:a sisältävä liuos, joka soveltuu sellaisenaan ilman erillistä kaustisointia selluloosan keittoon, ja saatu rikkivedystä vapaa kaasu poltetaan sopivassa kattilassa.